

WATER-ABSORBING CELLULOSE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP9087956
Publication date: 1997-03-31
Inventor: REN KUMIKO; TAJIRI KOZO; MIYOSHI TOMOJI
Applicant: OJI PAPER CO LTD
Classification:
- **international:** D04H5/02; D04H13/00
- **european:**
Application number: JP19950241190 19950920
Priority number(s):

Abstract of JP9087956

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-absorbing cellulose material high in substitution degree and exc in water-absorbing ability for both pure water and ionic aqueous solution such as urine or saline solution.

SOLUTION: A cellulose-contg. material is first impregnated with an aqueous reaction liquid composed of a carboxyalkylating agent, an alkali metal hydroxide and water followed by partly evaporating the water to make a adjustment so that the proportion of the water in the aqueous reaction liquid impregnated come to 20-60wt.% based on the whole weight of the liquid and also run at least 5wt.% lower than that prior to the evaporation, and the resulting cellulose material is uniformly impregnated with a crosslinking-contg. organic solvent followed by heating to effect carboxyalkylation and crosslinking of the cellulose simultaneously, thus obtaining the objective crosslinked carboxyalkyl cellulose as a water-absorbing cellulose material. The organic solvent is a 2-4C monohydric alcohol and the carboxyalkyl group substitution degree of the cellulose material. is 0.70-0.80.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-87956

(43)公開日 平成9年(1997)3月31日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 4 H 5/02 13/00			D 0 4 H 5/02 13/00	A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平7-241190

(22)出願日 平成7年(1995)9月20日

(71)出願人 000122298

王子製紙株式会社
東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72)発明者 藤 久美子

東京都江東区東雲1丁目10番6号 新王子
製紙株式会社中央研究所内

(72)発明者 田尻 耕三

東京都江東区東雲1丁目10番6号 新王子
製紙株式会社中央研究所内

(72)発明者 三好 智次

東京都江東区東雲1丁目10番6号 新王子
製紙株式会社東京商品研究所内

(54)【発明の名称】 吸水性セルロース材料の製造方法及び吸水性セルロース材料

(57)【要約】

【課題】 置換度が高く、純水と尿や食塩水のようにイオンを含む水性溶液の吸水能力が優れた吸水性セルロース材料の製造方法及び吸水性セルロース材料の提供。

【解決手段】 セルロースを含む材料を、カルボキシアルキル化剤、アルカリ金属水酸化物及び水からなる水性反応液に含浸し、次いで水を一部分蒸発させ、含浸された水性反応液中の水の割合を反応液全重量当り20～60重量%の範囲内で、且つ蒸発前の水性反応液中の水の割合より少なくとも5重量%低くなるように調節した後、架橋剤を含む有機溶媒を均一に含有せしめ、その後加熱することにより、セルロースのカルボキシアルキル化と架橋を同時に行わせて、架橋されたカルボキシアルキルセルロースを生成する。有機溶媒が炭素数2～4の一価アルコールで、セルロースのカルボキシアルキル基の置換度は、0.70～0.80である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルロースを含む材料を、カルボキシアルキル化剤、アルカリ金属水酸化物及び水からなる水性反応液に含浸し、次いで水を一部分蒸発させ、含浸された水性反応液中の水の割合を反応液全重量当り20～60重量%の範囲内で、且つ蒸発前の水の割合より少なくとも5重量%低くなるように調節した後、架橋剤を含む有機溶媒を均一に含有せしめ、その後加熱することにより、セルロースのカルボキシアルキル化と架橋を同時に行わせて、架橋されたカルボキシアルキルセルロースを生成することを特徴とする吸水性セルロース材料の製造方法。

【請求項2】 前記有機溶媒が炭素数2～4の一価アルコールであることを特徴とする請求項1記載の吸水性セルロース材料の製造方法。

【請求項3】 前記セルロースを含む材料が、合成長繊維とセルロース系繊維から構成される複合シートであることを特徴とする請求項1記載の吸水性セルロース材料の製造方法。

【請求項4】 セルロースのカルボキシアルキル基の置換度が0.70～0.80であることを特徴とする請求項1乃至3記載の製造方法による吸水性セルロース材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、吸水性セルロース材料の製造方法及び吸水性セルロースに関する。更に詳しく述べれば、本発明は、多量の水を吸収するばかりでなく、食塩水や尿のようにイオンを含んでいる水溶液に対しても高い吸水能力を示し、各種の衛生材料、農業資材、食品包装材料、土木・建築材料などの広い分野において有用な吸水性セルロース材料の製造方法及び吸水性セルロース材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 水、又は食塩水のように塩類を含んだ水溶液の吸水材料としては、近年、高吸水性樹脂と呼ばれる一群の材料が知られ、実用に供されている。これらの樹脂材料は、基本的には水溶性高分子をわずかに架橋し、水に対して不溶化した化学構造を有するものである。このような高吸水性材料としては、例えば澱粉にアクリロニトリルをグラフト重合した後に加水分解したもの、アクリル酸金属塩をグラフト重合したもの、アクリル酸を共重合性架橋剤とともに重合した架橋樹脂、メタクリル酸メチル-酢酸ビニル共重合体の加水分解物など数多くのものが提案されており、これらのいくつかは実用化されている。

【0003】 伝統的な吸水性材料として知られている綿、パルプ、紙、布、スポンジなどは毛細管現象によって吸水するものであるが、これに対し、上記の高吸水性樹脂は吸水の原理が浸透圧にあるため、毛細管現象より

もはるかに多量の水を吸収することができる。又、高吸水性樹脂は、吸水状態で圧力がかかっても簡単に水を再放出しないという優れた特徴を有している。このため、高吸水性樹脂の用途として、使い捨て紙おむつ、生理用品などの衛生材料分野、土壌保水剤、育苗用シートなどの農業資材分野、食品鮮度保持材、脱水材などの食品分野、トンネル掘削時の逸泥防止、建物の結露防止シートなどの土木・建築材料として広範囲に使用されている。

【0004】 セルロース誘導体から製造される高吸水性材料も知られており、前記の合成ポリマー系吸水性樹脂とは異なり生分解性があるので、使い捨ての衛生材料分野には特に好適である。セルロース誘導体としてはカルボキシメチルセルロースを使用することが多く、特開昭49-128987号公報、特開昭50-85689号公報、特開昭54-52189号公報、特開昭54-163981号公報、特開昭56-28755号公報、特開昭58-1701号公報、特開昭60-94401号公報、特開昭61-89364号公報等に数多く開示されている。これらの方法の欠点は、製造工程が複雑でコスト高になること及び得られる高吸水性材料の吸水量が比較的低いことである。

【0005】 例えば、特開昭61-89364号公報には、予め架橋処理したレーヨン長繊維不織布をノズルの付いたコアに巻き付けて巻取りとし、これを反応容器に移し、イソプロピルアルコール、メタノール、及び水からなる混合溶媒にモノクロロ酢酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを溶解した処理液を加熱しながらノズルから噴出し、不織布の層を透過させることでカルボキシメチルセルロースナトリウム塩化を行う方法が開示されている。この方法ではアルコールを主成分とする溶媒を使用しているため、カルボキシメチル化後も繊維形状はそのまま保持され、柔軟で風合いに優れた吸水性不織布が得られるという特徴がある。しかしながら、モノクロロ酢酸ナトリウムと水酸化ナトリウムは、有機溶媒に溶解し難いため、処理液中のこれら薬品濃度は高くすることができない。そこで吸水性を付与するに十分な量の薬品を不織布に作用させるためには、大量の処理液を不織布に接触させなければならず、このため特殊な装置を必要とするという欠点がある。

【0006】 一方、特開昭54-163981号公報には、セルロース、カルボキシアルキル化剤及び架橋剤をアルカリ性水媒体中で反応させることにより、アルカリ化、エーテル化及び架橋を同時に1つの反応工程で行い、更にセルロースをベースとする繊維、繊維を含有する繊維シート材料又は多種のシート材料を、初めに十分な量の水性アルカリ性反応混合物と接触させた後、反応混合物をそれと接触している繊維又はシート材料から除去して、少なくとも反応に必要な量を残留させ、かつこの残留した水性アルカリ性反応混合物を含む繊維又はシート材料を熱エネルギーで処理することを特徴とする、

膨潤性の架橋されたカルボキシアルキルセルロース材料を製造する方法が開示されている。

【0007】この方法は、セルロースを含む材料から比較的簡単に吸水性材料を製造することが出来る優れた方法であるが、この製造方法では、アルカリ、カルボキシアルキル化剤及び架橋剤からなる混合水溶液を用いるため、反応前と反応中にカルボキシアルキル化剤が水と反応して分解する割合が多く、それに伴い有効にセルロースと反応するカルボキシアルキル化剤の割合が少なくなるため一回の反応で高い置換度が得難いこと及びそのために置換度を高めようとするれば同じ反応を少なくとも2回繰り返さなければならず、製造コストが高くなる欠点がある。

【0008】一方、本発明者等は合成繊維とセルロース系繊維からなる複合シートをカルボキシメチル化剤、アルカリ及び架橋剤からなる混合水溶液に含浸させた後、加熱してセルロース繊維を架橋されたカルボキシメチルセルロースとすることによって得られる吸水性不織布を提案した(特開平7-54255号公報)。またその改良法として、セルロースを含む材料をカルボキシアルキル化剤、アルカリ金属水酸化物、架橋剤及び水からなる水性反応液に含浸し、次いで水を一部分蒸発させ、含浸された水性反応液中の水の割合を反応液全重量当たり20~60重量%になるよう調節した後、加熱することにより、セルロースのカルボキシアルキル化と架橋を同時に行わせて、前記の吸水性不織布より高い吸水能力を有する吸水性セルロース材料の製造方法を提案した(特願平6-187303号)。

【0009】しかしながら、用途によってはさらに高い吸水能力と低価格の吸水性材料が要求される場合がある。即ち、イオンを含んだ水、例えば生理食塩水に対して高い吸水能力を有する吸水性材料が最も需要が多く望まれているが、生理食塩水に対する高い吸水能力をセルロースを含む材料に付与するためには、カルボキシアルキル基の置換度を更に一層高くする必要がある。しかしながら、カルボキシアルキル化剤とアルカリ金属水酸化物を用いてセルロースをカルボキシアルキル化する場合、水を溶媒とすると、反応中にカルボキシアルキル化剤の分解がかなりの割合で起こり、しかも副反応も生じるので、反応効率が低下し、置換度を高めることに限界がある上、製造コストも高くなるという欠点があった。

【0010】このように、水性反応液中の水の量は少なければ、少ない方が望ましいが、水は反応溶媒でもあるため、或る一定水準以下に減少させると逆にカルボキシアルキル化が起こり難くなる。本発明者等が提案した前記の方法では、セルロースを含む材料を、カルボキシアルキル化剤、アルカリ金属水酸化物、架橋剤及び水からなる水性反応液に含浸し、次いで水を一部分蒸発させて反応液中の水の割合を20~60重量%の範囲に調節した後、カルボキシアルキル化を行うことでカルボキシア

ルキル化剤の反応効率を高めている。このように蒸発後の水の割合には最適範囲が存在し、例えば水の割合を20重量%未満にするとかえってカルボキシアルキル基の置換度の値が低下する。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者等は、かかる状況に鑑み、従来技術の有する欠点を解決すべく鋭意研究した結果、カルボキシアルキル化のための溶媒として水を使用する限り、反応中の水によるカルボキシアルキル化剤の分解を抑制するには限度があることが判明したが、セルロースを含む材料を、架橋剤を除きカルボキシアルキル化剤、アルカリ金属水酸化物及び水からなる水性反応液に含浸し、次いで水を一部分蒸発させて反応液中の水の割合を反応液重量当たり20~60重量%の範囲に調節し、水によるカルボキシアルキル化剤の分解をできるだけ抑制した後、最後に架橋剤を溶解した有機溶媒を、濃縮された水性反応液を含有する材料に均一に含有させ、その後加熱してカルボキシアルキル化と架橋の反応を行うと、有機溶媒を含む系で反応を進めることができ、副反応を抑制しながらカルボキシアルキル化剤の反応効率を高め、一回の反応で置換度を極めて高くすることができることを見出し本発明を完成させるに至った。本発明の目的は、従来のセルロース系吸水性材料製造法の有する欠点を解消し、置換度が高く、純水と尿や食塩水のようにイオンを含む水性溶液の吸水能力が優れたセルロース系吸水性材料を安価に製造する方法及び吸水性セルロースを提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明の第一は、セルロースを含む材料を、カルボキシアルキル化剤、アルカリ金属水酸化物及び水からなる水性反応液に含浸し、次いで水を一部分蒸発させ、含浸された水性反応液中の水の割合を反応液全重量当たり20~60重量%の範囲内で、且つ蒸発前の水の割合より少なくとも5重量%低くなるように調節した後、架橋剤を含む有機溶媒を均一に含有せしめ、その後加熱することにより、セルロースのカルボキシアルキル化と架橋を同時に行わせて、架橋されたカルボキシアルキルセルロースを生成することの特徴とする吸水性セルロース材料の製造方法である。本発明の第二は、前記有機溶媒が炭素数2~4の一価アルコールであることを特徴とする本発明第一に記載の吸水性セルロース材料の製造方法である。本発明の第三は、前記セルロースを含む材料が、合成長繊維とセルロース系繊維から構成される複合シートであることを特徴とする本発明第一に記載の吸水性セルロース材料の製造方法である。本発明の第四は、セルロースのカルボキシアルキル基の置換度が0.70~0.80であることを特徴とする本発明第一乃至三に記載の製造方法による吸水性セルロース材料である。

【0013】本発明のセルロースを含む材料は、一部又

は全てがセルロースからなるものであれば良く、例えば繊維状、シート状、不織布状、スポンジ状のセルロース材料が例示できる。繊維状セルロースとしては、木材から製造されるパルプ繊維、草本類から製造される非木材パルプ繊維、再生セルロース繊維等が挙げられる。木材から製造されるパルプ繊維としては、例えば針葉樹又は広葉樹木材をクラフト法、サルファイト法、ソーダ法、ポリサルファイト法等で蒸解して得られる化学パルプ、針葉樹木材をレファイナー、グラインダー等の機械的磨砕力によってパルプ化した機械パルプ、薬品による前処理の後、機械的磨砕力によってパルプ化したセミケミカルパルプ、或いは新聞紙、上質紙、オフィスから排出される使用済みの事務用紙等からの古紙パルプ等を例示でき、それぞれ未晒若しくは晒の状態で使用することができる。

【0014】草本類から製造される非木材パルプ繊維としては、例えば綿、マニラ麻、亜麻、苧、竹、バガス、ケナフ、楮、三桠などを木材パルプと同様の方法でパルプ化した繊維が挙げられる。再生セルロース繊維としては、セルロースをビスコースの形で溶液とした後、酸の中でセルロースを再生・紡糸したビスコースレーヨン、セルロースを銅アンモニア溶液中に溶解した後、酸の中で再生・紡糸した銅アンモニアレーヨン、N-メチルモルフォリン-N-オキサイドの如き、非水系セルロース溶媒に溶解した後、紡糸して得られる再生セルロース繊維等が例示される。シート状セルロース材料としては紙、セロファン、レーヨン布、木綿布、麻布、木綿又は麻と合成繊維の混紡布等が使用できる。不織布状セルロース材料としてはレーヨン長繊維不織布、水ジェット流交絡法により製造されるコットン不織布、エアレイ法による木材パルプ不織布、カード法によるレーヨン短繊維不織布が例示される。スポンジ状のものとしては、ビスコースを発泡させた後、酸によって洗浄してセルロースを再生し、スポンジ状としたものが挙げられる。

【0015】又、本発明では、セルロースを含む材料が、合成長繊維とセルロース系繊維とから構成され、ホットメルト接着剤、水ジェット流交絡等で複合一体化されている複合シートも用いることができる。この場合の合成繊維としては、公知の合成樹脂からのものをそのまま使用することができ、例えば、ポリオレフィン系繊維、ポリエステル系繊維、ポリアミド系繊維、ポリアクリル酸エステル系繊維、ポリウレタン系繊維等を挙げることができる。これらは繊維の状態で使用してもよいが、シートの状態、即ち例えばスパンボンド不織布のような不織布の状態でも好適に使用できる。合成繊維の繊度は、0.3～10デニールの範囲である。繊度が10デニールを超えて太くなると、不織布の柔軟性が低下し、吸水性材料の構成に取り入れた場合、柔軟性、風合い、加工適性等が劣ってくる。又、繊度が0.3未満になると、不織布は密度が高くなって紙状化する傾向にあり、

不織布の性状をコントロールすることが困難になる。

【0016】合成長繊維とセルロース系繊維からなる複合シートを製造する方法としては、公知の方法をそのまま本発明に応用することができる。例えば、“Research disclosure, 17060, June 1978”、特開平5-253160号公報、特開平5-277053号公報、特開平5-285083号公報、特開平5-286100号公報、特開平6-17365号公報等に記載されている、合成長繊維不織布と紙シートを水ジェット流で交絡させる方法で得られる複合シートは、風合いと加工性の面で優れており、本発明に好適に用いることができる。この場合の合成長繊維不織布としては水流の圧力に耐える強度を有する必要がある、前記合成繊維の連続フィラメントからなるスパンボンド不織布のような長繊維不織布が好適に使用できる。

【0017】又、前記の複合シート以外にも、合成繊維の短繊維とセルロース系繊維を予め混合し、乾式又は湿式の方法でウェブを形成してなる複合シートであっても良い。この場合、複合シートの湿潤引張り強度を維持するために、合成繊維を相互に部分的に接着するのが望ましい。合成繊維を相互に部分的に接着する方法としては、公知のいかなる方法で行ってもよく、接着剤を散布した後、加熱して接着する方法、熱融着繊維を混合し、加熱によって接着する方法、ニードルパンチによる方法、ステッチボンドによる方法等が使用できる。

【0018】本発明において、好適に用いられる複合シートは、合成繊維の連続フィラメントからなるスパンボンド不織布の上に、セルロース系繊維として木材パルプを公知の湿式抄紙機で抄造して得られる紙シートを乗せて、その後高圧の水ジェット流からなる水柱流を紙シート側から不織布側に噴射して、パルプ繊維と合成繊維とを相互に絡み合わせて形成される複合シートであるが、この場合の合成繊維とセルロース系繊維との配合割合は、絶乾重量比で合成繊維1に対してセルロース系繊維が1～19の範囲である。合成繊維に対するセルロース系繊維の割合が1未満では、合成繊維に対するセルロース系繊維の量が相対的に少なくなり、得られる高吸水性材料の吸水量が小さくなる。逆にセルロース系繊維の割合が19を越えて多くなると、合成繊維とセルロース系繊維との交絡が起こり難くなり、又、得られたシートを吸水させた場合に膨潤したパルプ繊維が脱落し易くなり、更に湿潤引張り強度が低下してしまうので適さない。

【0019】本発明のセルロースを含む材料から吸水性材料を製造するためには、まず前記材料を構成するセルロース系繊維をカルボキシアルキル化剤、アルカリ金属水酸化物及び水からなる水性反応液に含浸する。この水性反応液に用いられるカルボキシアルキル化剤としてはハロカルボン酸のアルカリ金属塩を使用する。ハロカルボン酸アルカリ金属塩としてはモノクロロ酢酸アルカリ

金属塩、モノブromo酢酸アルカリ金属塩、 α -クロロプロピオン酸アルカリ金属塩、 β -クロロプロピオン酸アルカリ金属塩、 α -ブromoプロピオン酸アルカリ金属塩、 β -ブromoプロピオン酸アルカリ金属塩等の炭素数3以下のものが良く、これらは単独で又は適宜選択して混合して使用される。コスト的にはモノクロロ酢酸ナトリウムが最も安価なのでこれを使うのがよい。アルカリ金属水酸化物としては水酸化ナトリウムが最も好適であるが、他のアルカリ金属水酸化物、例えば水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等も使用できる。

【0020】前記のカルボキシアルキル化剤とアルカリ金属水酸化物を水に溶解して水性反応液とする。この水性反応液中の全重量当りの水の割合は、用いるカルボキシアルキル化剤、又はアルカリ金属水酸化物の種類によって溶解度が異なるため、一義的に規定できないが、溶解度の範囲内で水の割合は少ない方が、含浸に続いて行う水の蒸発においてエネルギーコストが少なく済むので有利である。但し、あまり濃度が高いと水性反応液が不安定になり、取り扱いが難しくなるので本発明では水性反応液の全重量当りの水の割合は、水酸化ナトリウムを用いる場合60～90重量%になるようにカルボキシアルキル化剤とアルカリ金属水酸化物を水に溶解する。この水の割合は、用いるカルボキシアルキル化剤やアルカリの種類によって溶解度が異なるので下限の値は若干変動する。

【0021】カルボキシアルキル化剤とアルカリ金属水酸化物の混合モル比は、アルカリ金属水酸化物／カルボキシアルキル化剤が0.8～1.2に調節する。この範囲を外れるほど、どちらか一方の薬品が未反応のまま残存することになり、不経済である。次に前記のようにして調製された水性反応液にセルロースを含む材料を含浸する。含浸量はグルコース残基に対するカルボキシアルキル化剤のモル比がカルボキシアルキル化剤／グルコース残基で0.7～2.0（モル／モル）が適当である。モル比が0.7未満では0.60より高い置換度を得ることができなくなり、吸水量の高い材料が得られない。また逆に2.0以上添加しても置換度は殆ど増加しないので経済的に不利になる。又、少なくとも2回反応を繰り返して行い、合計のモル比を大きくする方が置換度を高くする点では有利であるが、コストの面で不利となる。

【0022】前記のセルロース材料の含浸量は、セルロース材料の種類、カルボキシアルキル化剤とアルカリ金属水酸化物の種類や濃度により異なるが、含浸量が絶乾セルロース材料重量当り200～400重量%の範囲を目度に行われる。含浸量が少な過ぎると、反応が不十分となり、吸水量の高い材料が得られず、多過ぎると置換度が殆ど増加しないばかりか、副反応も進むので好ましくない。水性反応液をセルロースを含む材料に含浸させ

る方法には格別の制限はないが、過剰量の反応液中にセルロースを含む材料を浸漬後、ロールによって絞って過剰の反応液を除去してもよいし、シート状の材料であれば予め計算された量の反応液をコーターによって塗工してもよい。又、短繊維状の材料であればニーダーで攪拌しながら、所定量の反応液を添加して混合してもよい。

【0023】含浸を終了したセルロース材料は、50～150℃の条件で送風を伴った加熱により前記材料中に含有されている水性反応液中の水の一部を蒸発させて除去し、水性反応液の全重量当りの水の割合が20～60重量%で、且つ蒸発前の水の割合より少なくとも5重量%低くなるように調節される。蒸発させる方法には特に制限はないが、出来る限り短時間で水分を蒸発させる方法が望ましい。カルボキシアルキル化の反応速度はかなり速いので、蒸発に際し上記温度範囲でもあまり長時間、例えば30分以上を経過させると、蒸発中にカルボキシアルキル化が進み、或いは終了してしまい、本発明の効果が得られない。前記の蒸発条件下ではカルボキシアルキル化は殆ど進行せず（置換度は0.1以下）、このような蒸発は、乾燥機中で或いは反応容器中で前記の温度範囲の熱風を当てながら水を蒸発させる方法が簡便である。このようにして蒸発させた後の前記材料中に含有される水性反応液中の水の割合が20重量%未満では、得られる置換度は急激に低下し、材料が著しく黄変するので避ける必要がある。又、前記水の割合が60重量%を越えて高い場合或いは蒸発させる前の水の割合より5重量%未満の場合は、本発明の効果が小さくなる。

【0024】本発明ではこのようにして水の割合が調整された水性反応液を含有するセルロース材料に、架橋剤を溶解した炭素数2～4の一価アルコールを更に含有させる。本発明では、架橋剤は有機溶剤と一緒にセルロース材料に添加される。セルロース材料に含有させた水性反応液中の水の割合を蒸発によって調節した直後では、前記したように、まだカルボキシアルキル化が殆ど生じていないので、この材料に架橋剤を含む前記アルコールを含有させることによってアルコールを含む系でのカルボキシアルキル化と架橋反応を行うことができ、水系での反応と異なり、副反応を低い水準に維持して反応を進めることができるので反応効率を高くすることができ、高い置換度を得ることができるのである。本発明で用いられる炭素数2～4の一価アルコールは、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*t*-ブチルアルコールを挙げることができ、これらの中から適宜選択されて単独で或いは混合して用いられる。

【0025】炭素数が5以上の一価アルコールは、水との相溶性が殆どないため不適である。又、炭素数が1のメタノールの場合は、アルカリがメタノールに溶解するため、本発明の効果が小さくなる。前記有機溶媒の含有

率は、セルロースを含む材料の絶乾重量に対して40～500%の範囲で調整される。有機溶媒の含有率が500%より高いと、反応溶媒の量が多くなり過ぎてかえって反応効率が低下し、含有率が40%未満では有機溶媒の量が不足し、溶媒系での反応ができないので得られる効果が小さくなり適さない。有機溶媒を含有させる方法としては、セルロース材料に含浸した水性反応液が保持されたまま均一に有機溶媒を含有させることができればよく、例えばスプレーで均一に噴霧したり、散布してもよいし、予め計算された量の有機溶媒をコーターによって塗工してもよい。

【0026】架橋剤は、水性反応液中に配合して用いても良いが、低沸点の架橋剤は、加熱による水の除去の際に揮発してしまうため、水の除去が終了した後にセルロース材料に含有させる方が好ましく、その意味で有機溶剤をセルロース材料に含有させる際に一緒に含有させられる。架橋剤を有機溶媒と一緒に、水性反応液の水の割合が調節されたセルロース材料に添加して含有させる場合、架橋剤は、有機溶媒に対する溶解性が高く、アルカリ性の含水有機溶媒反応液中でセルロースと架橋結合するものであればよい。本発明方法に使用できる架橋剤としては、エピクロロヒドリン、エビプロモヒドリン等のハロヒドリン化合物類；エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエポキシブタン等の多価エポキシ化合物類；ジビニルスルホン、メチレンビスアクリルアミド等のジビニル化合物類；ジクロロプロパノール、ジプロモプロパノール、ジクロロ酢酸等の多価ハロゲン化合物類；並びに多価アジジン化合物類等が挙げられ、これらの中から適宜選択して少なくとも1種が使用される。本発明では、水性反応液中に架橋剤を添加して加熱蒸発しないので、沸点が低く、揮発性ではあるが、安価で反応効率の高いエピクロロヒドリンが好適に用いられる。架橋剤の含有量は、架橋剤の種類や反応条件により異なるが、セルロース重量当り0.1～30重量%範囲である。

【0027】有機溶剤と架橋剤を含有させられた前記セルロース材料は、その後加熱することによりカルボキシル化と架橋の反応を行わせる。この場合、加熱の間に有機溶媒や水が蒸発して系外に逃げても、反応液中の有機溶媒や水の割合が前記した範囲内に維持される必要がある。この操作は、前記有機溶媒や水の割合が調整された反応液を含有するセルロース材料を連続して加熱装置内を通過させたり、シートで覆って、密閉状態にしてからバッチ式で反応温度が50～110℃の範囲において加熱することで容易に行うことができる。最適な反応温度は有機溶媒の種類によって異なるが、有機溶媒の沸点より5～10℃低めが好ましい。反応温度が50℃未満では、反応が完了するのに長時間が必要になり、逆に反応

温度が110℃を越えて高くなると、有機溶媒が蒸発し、得られる吸水性材料が黄変して吸水性能が低下するので適さない。加熱はセルロース材料の外部から行っても良いが、セルロース材料の量が多い場合には、カルボキシル化の反応熱によって自然に上記温度範囲に到達することがあり、このような場合には密閉条件下で放置するのみで目的を達成することができる。反応時間は、反応温度と無関係には決定できないが10分～4時間の範囲である。反応時間が10分未満では温度を高くしても反応が十分に完結しないし、4時間を越えて長くしても反応は終了しているので、それ以上反応時間をかけても無意味である。

【0028】以上説明したごとくして得られる架橋結合とカルボキシル基を有するセルロース材料の純水吸水量は、主にカルボキシル基の置換度と架橋密度によって決定される。純水吸水量はカルボキシル基の置換度が高いほど理論的には高くなるが、本発明では一回の反応で達成できる置換度は、0.70～0.80の高い範囲にあり、十分に優れた吸水性が得られる。通常、本発明による手法では置換度の上限は約1.2にあり、この1.2を越えて高くしても吸水量はほぼ飽和してしまうが、0.80を越えるような高い置換度は、反応を少なくとも2回繰り返さないと達成できないものであり、そうすると工程が複雑になり、得られる吸水性セルロース材料の製造コストが高くなるため不利となる。

【0029】本発明では、反応前に水性反応液から水を蒸発で除去した後に更に炭素数が2～4の一価アルコールからなる有機溶媒と架橋剤を、水性反応液を含有するセルロース材料に含有させた後に加熱してカルボキシル化と架橋反応を行わせるので、カルボキシル化反応において副反応を極力抑えながら行うことができ、一回のカルボキシル化で極めて高い置換度が得られるのである。前記した本発明の範囲の置換度は、セルロースに対するカルボキシル化剤とアルカリ金属水酸化物の添加量、水を蒸発させた後の反応液中の水と有機溶媒の割合、反応温度、反応時間等の総合効果によって決定されるものであり、これらの要因の中から適宜選択して組合せて条件を調節し、好適な置換度が求められる。

【0030】一方、純水吸水量は架橋密度が小さいほど高くなるが、あまり小さいと吸水した時のゲルの強度が弱くなり、又水溶性のカルボキシルセルロース塩が残るのでべたついた感じとなり好ましくない。逆に架橋密度があまり高いと吸水量が低下するので、用途により最適な架橋密度を設定する必要がある。本発明では有機溶媒に溶解する架橋剤の量を調節することで、架橋密度を調節する。

【0031】カルボキシル化と架橋反応を終了したセルロース材料は、大量の無機塩やカルボキシルキ

ル化剤の分解物を含んでいるので、これらを取り除くため精製を行う必要があるが、それには公知の如何なる方法でも適用できる。例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の低級脂肪族アルコールのように水と相溶性のある有機溶媒と水の混合物で洗浄することにより不純物を取り除く方法が好適に使用できる。

【0032】本発明では、前記したように、セルロースを含む材料に架橋剤を含まない水性反応液を含浸させた後、加熱して水を除去するため、薬品の溶解度に制限されることなく、それらの薬品の濃度を高めることができ、又カルボキシアルキル化の反応は、含水有機溶媒反応液中で副反応を極力抑制しながら進めることができるため、高価なカルボキシアルキル化剤を有効に利用することができ、こうしてこれらの相乗効果により高い置換度を得ることができる。即ち、以上の説明から分かるように、本発明は、架橋剤を溶解した炭素数2~4の一価アルコールからなる有機溶媒を、水性反応液中の水の割合を20~60重量%に調節したセルロース材料に含有させた後に加熱してカルボキシアルキル化と架橋反応を行わせ、一回の反応でセルロース材料のカルボキシアルキルセルロースの置換度を高くすることができ、それにより製造コストの面でも有利に、純水及びイオンを含む水に対して高い吸水性を示す吸水性材料を製造することができるのである。

【0033】

【実施例】 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論本発明は、これらによって限定されるものではない。尚、実施例及び比較例において%とあるのは全て重量%を示す。

【0034】実施例1

織度2.5デニールの長繊維ポリプロピレン連続フィラメントからなる目付12g/m²のスパンボンド不織布の上に、セルロースとして針葉樹晒クラフトパルプを用い、公知の湿式抄紙機で抄造された米坪量76g/m²の紙シートを積層した後、高圧の水ジェットからなる水柱流を紙シート側からスパンボンド不織布に向けて噴射し、合成繊維とパルプ繊維を水流交絡させ、不織布と紙シートを一体化させた目付80g/m²の複合シートを得た。この複合シートを20cm×30cm(絶乾重量4.8g)の寸法に断裁して、このシートを水酸化ナトリウム8.55%、モノクロ酢酸ナトリウム24.91%、水66.54%からなる水性反応液に一分間浸漬した後、取り出し、汙紙の間に挟んでプレスし、絶乾複合シート1g当り3gの水性反応液(カルボキシアルキル化剤/グルコース残基=1.3モル/モル)が含有されるように調整した。

【0035】次いで、排気設備を備えた電熱式熱風乾燥

$$Y = 0.1A - 0.1B \quad (1)$$

$$\text{置換度} = 162Y / (1000W - 80Y) \quad (2)$$

ただし、A: 0.1規定水酸化ナトリウム溶液の量 (ml)

器を80℃に保ち、排気を行いながら水性反応液を含有する複合シートをこの乾燥器に3分間入れて水を蒸発させた。該複合シートに含有される水性反応液中の水の割合は42%であった。この水の割合を調節した複合シートを乾燥器から取り出し、0.89%のエピクロロヒドリンを含むイソプロピルアルコール13.8gを霧吹きを用いて複合シートに均一に散布した。この場合のイソプロピルアルコール添加率は、複合シート重量当り288%でエピクロロヒドリンの添加率は、パルプ繊維重量当り3%であった。直ちに、この複合シートをポリエチレン製袋に入れて密封し、水とイソプロピルアルコールが蒸発しないようにして、再度80℃の乾燥器中で2時間加熱して反応させ、パルプ繊維のカルボキシメチル化と架橋を行った。次に、この複合シートを70%メタノール水溶液に浸漬して、取り出し、汙紙の間に挟んでプレスし、この操作を4回繰り返して、複合シートを十分に洗浄した。最後に、複合シートを100%メタノール液に浸漬して、取り出し、汙紙の間に挟んでプレスし、その後、風乾して不織布状の吸水性セルロース材料を得た。このようにして得られたセルロース材料の置換度、純水吸水量及び食塩水吸水量を下記に示す試験法で測定した。

【0036】試験法

(1) 純水吸水量

1gの供試試料を10cm×10cmの大きさの250メッシュナイロン製網袋に封入し、これを、イオン交換樹脂を通して脱イオンした水を蒸留して得た純水中に10分間浸漬して吸水させ、次いで、これを引き上げて吊り下げ、10分間水切りを行った後、供試試料の重量を測定し、絶乾供試試料1g当たり吸収された純水の重量(g)をもって吸水量を表示した。

(2) 食塩水吸水量

純水の代わりに生理食塩水(0.9%NaCl水溶液)を用いたこと以外は、(1)純水吸水量と同じ方法で吸水量を測定した。

【0037】(3) 置換度

1gの供試試料をフラスコに入れ、この中にメタノールと塩酸の溶液(70%メタノール水溶液に塩化水素を1モル/リットルの濃度になるように溶解した混合水溶液)50mlを添加し、1時間放置した後、試料をメタノール液で十分洗浄して塩酸を完全に除去し、風乾した。次いで、風乾した試料を300ml容の三角フラスコに入れ、0.1規定の水酸化ナトリウム溶液40mlと蒸留純水100mlを添加して1時間ゆっくり攪拌した後、0.1規定塩酸溶液でフェノールフタレインを指示薬として滴定し、式(1)及び(2)により置換度を計算で求めた。

B: 0.1規定塩酸の量 (ml)

Y: カルボキシメチル基量 (ミリ当量)

W: カルボキシメチルセルロース重量 (g)

註: 式(2)はカルボキシメチルセルロースナトリウム塩(実施例1~6)の場合の計算式であり、その他のアルカリ金属塩の場合には、式中の定数を若干変更する必要がある。

【0038】実施例2

実施例1で用いた合成長繊維とパルプ繊維とを水流交絡させて得られた目付80g/m²の複合シートに水性反応液を含浸後、該複合シートを乾燥器中で1分間加熱して水を蒸発させ、この複合シート中に含有される水性反応液中の水の割合を58%に調整したこと以外は、実施例1と同様にして吸水性セルロース材料を製造した。この場合のイソプロピルアルコールの添加率は288%でエピクロヒドリンの添加率は3%であった。このようにして得られたセルロース材料の置換度、純水吸水量及び食塩水吸水量を実施例1と同様にして測定した。

【0039】実施例3

実施例1で用いた合成長繊維とパルプ繊維とを水流交絡させて得られた目付80g/m²の複合シートに水性反応液を含浸後、該複合シートを乾燥器中で5分間加熱して水を蒸発させ、複合シート中に含有される水性反応液中の水の割合を22%に調整したこと以外は、実施例1と同様にして吸水性セルロース材料を製造した。イソプロピルアルコールの添加率は288%でエピクロヒドリンの添加率は3%であった。このようにして得られたセルロース材料の置換度、純水吸水量及び食塩水吸水量を実施例1と同様にして測定した。

【0040】実施例4

針葉樹クラフトパルプ20gを細かくちぎって双腕型ニーダー(型式:S1-1、森山製作所製、腕の回転数:60rpm及び100rpm)に仕込み、これに水酸化ナトリウム8.55%、モノクロ酢酸ナトリウム24.91%、水66.54%からなる水性反応液60g(カルボキシル基/グルコース残基=1.1モル/モル)を添加して10分間十分に混合した。この混合物を家庭用ミキサーで粉碎して綿状物とした。次にステンレスバット上に薄く広げて実施例1と同様の乾燥器中で60℃で排気を行いながら3分間水を蒸発させ、含有されている水性反応液中の水の割合を45%に調整した。続いて、この綿状物を乾燥器から取り出し、0.65%のエピクロヒドリンを含むイソプロピルアルコール92gを霧吹きを用いて綿状物に均一に散布した。イソプロピルアルコールの添加率は460%でエピクロヒドリンの添加率は3%であった。

【0041】直ちに、この綿状物をポリエチレン製の袋に入れて密封し、水とイソプロピルアルコールが蒸発しないようにした後、80℃の乾燥器中で2時間加熱して反応させた。反応終了後、前記綿状物を、70%メタノール水溶液1000ml中に投入して1時間攪拌した

後、ガラスフィルター(2G)を使って濾過した。ガラスフィルター上の繊維を更に70%メタノール水溶液2000mlを使って十分に洗浄し、その後100%メタノール液500mlで洗浄した後、真空乾燥して繊維状の吸水性セルロース材料を製造した。このようにして得られた前記セルロース材料の置換度、純水吸水量、及び食塩水吸水量を実施例1と同様にして測定した。

【0042】実施例5

広葉樹晒クラフトパルプ80%と針葉樹晒クラフトパルプ20%から抄造された米坪量64g/m²の紙シートを20cm×30cm(絶乾重量3.84g)の寸法に裁断し、これを水酸化カリウム12.41%、モノクロ酢酸ナトリウム25.76%、水61.83%からなる水性反応液に1分間浸漬した後、取り出し、濾紙の間に挟んでプレスし、紙シート絶乾1g当り3gの水性反応液(カルボキシル基/グルコース残基=1.1モル/モル)が含有されるように調整した。次いで、実施例1と同様の排気設備を備えた電熱式熱風乾燥器を50℃に保ち、排気を行いながら水性反応液を含有する紙シートを該乾燥器に入れて5分間水を蒸発させ、含有されている水性反応液中の水の割合を30%に調整した。

【0043】続いて該紙シートを乾燥器から取り出し、4.2%のエピクロヒドリンを含むエチルアルコール7.5gを霧吹きを用いて紙シートに均一に散布した。この場合のエチルアルコール添加率は195%でエピクロヒドリン添加率は10%であった。直ちに、ポリエチレン製の袋に入れて密封し、水とエチルアルコールが蒸発しないようにした後、70℃の乾燥器中で2時間反応させた。反応終了後、紙シートを70%メタノール水溶液に浸漬して、取り出し、濾紙の間に挟んでプレスし、この操作を4回繰り返して、紙シートを十分に洗浄した。最後に、紙シートを100%メタノール液に浸漬した後取り出し、濾紙の間に挟んでプレスした後、風乾してシート状の吸水性セルロース材料を製造した。このようにして得られた前記セルロース材料の置換度、純水吸水量及び食塩水吸水量を実施例1と同様にして測定した。

【0044】実施例6

実施例1で用いた合成長繊維とパルプ繊維とを水流交絡させて得られた目付80g/m²の複合シートに、水酸化ナトリウム8.55%、モノクロ酢酸ナトリウム24.91%、水66.54%からなる水性反応液に1分間浸漬した後、濾紙の間に挟んでプレスし、絶乾複合シート1g当り3.9gの水性反応液(カルボキシル基/グルコース残基=1.7モル/モル)が含有されるように調整した。実施例1と同じ排気設備を備え、温度が50℃に維持された電熱式熱風乾燥器に前記水性反応液を含有する複合シートを入れて、排気を行いながら6分間水を蒸発させ、含有された水性反応液中の

水の割合を26%に調整した。

【0045】続いて、複合シートを乾燥器から取り出し、0.26%のエチレングリコールジグリシジルエーテルを含むイソブチルアルコール2.4gを霧吹きを用いて複合シートに均一に散布した。イソブチルアルコールの添加率は50%でエチレングリコールジグリシジルエーテルの添加率は15%であった。直ちに、この複合シートをポリエチレン製の袋に入れて密封し、水とイソブチルアルコールが蒸発しないようにした後、100℃で1.5時間反応させた。次いで、得られた複合シートを70%メタノール水溶液に浸漬し、取り出して濾紙の間に挟んでプレスし、この操作を4回繰り返して、複合シートを十分に洗浄した。最後に、この複合シートを100%メタノール液に浸漬し、取り出して濾紙の間に挟んでプレスした後、風乾して不織布状の吸水性セルロース材料を製造した。このようにして得られた前記セルロース材料の置換度、純水吸水量及び食塩水吸水量を実施例1と同様にして測定した。

【0046】比較例1

実施例1で用いた合成長繊維とパルプ繊維とを水流交絡させて得られた目付け80g/m²の複合シートに、水酸化ナトリウム7.27%、モノクロロ酢酸ナトリウム21.19%、エチレングリコールジグリシジルエーテル5%、水66.54%からなる水性反応液を含浸後、乾燥器中で水を蒸発させて該複合シートに含有された水性反応液中の水の割合を42%に調整した後、イソプロパノールを散布しなかったこと以外は、実施例1と同様にして吸水性セルロース材料を製造した。このようにして得られた前記セルロース材料の置換度、純水吸水量及び食塩水吸水量を実施例1と同様にして測定した。

【0047】比較例2

実施例1で用いた合成長繊維とパルプ繊維とを水流交絡させて得られた目付け80g/m²の複合シートに水性反応液を含浸後、乾燥器中で水を蒸発させて該複合シートに含有された水性反応液中の水の割合を42%に調整した後、エピクロロヒドリンを含むイソプロピルアルコールの代わりにエピクロロヒドリンを含むメタノールを

散布したこと以外は、実施例1と同様にして吸水性セルロース材料を製造した。このようにして得られた前記セルロース材料の置換度、純水吸水量及び食塩水吸水量を実施例1と同様にして測定した。

【0048】比較例3

実施例1で用いた合成長繊維とパルプ繊維とを水流交絡させて得られた目付け80g/m²の複合シートに水性反応液を含浸後、乾燥器中で水を蒸発させて該複合シートに含有された水性反応液中の水の割合を42%に調整した後、エピクロロヒドリンを含むイソプロピルアルコールの代わりにエピクロロヒドリンを含むn-ペンチルアルコールを散布したこと以外は、実施例1と同様にして吸水性セルロース材料を製造した。このようにして得られた前記セルロース材料の置換度、純水吸水量及び食塩水吸水量を実施例1と同様にして測定した。

【0049】比較例4

実施例1で用いた合成長繊維とパルプ繊維とを水流交絡させて得られた目付け80g/m²の複合シートに水性反応液を含浸後、乾燥器中で水を蒸発させなかったこと以外は、実施例1と同様にして吸水性セルロース材料を製造した。このようにして得られた前記セルロース材料の置換度、純水吸水量及び食塩水吸水量を実施例1と同様にして測定した。

【0050】比較例5

実施例1で用いた合成長繊維とパルプ繊維とを水流交絡させて得られた目付け80g/m²の複合シートに水性反応液を含浸後、乾燥器中で7分間水を蒸発させ、複合シートに含有された水性反応液中の水の割合を18%に調整したこと以外は、実施例1と同様にして吸水性セルロース材料を製造した。このようにして得られた前記セルロース材料の置換度、純水吸水量及び食塩水吸水量を実施例1と同様にして測定した。

【0051】実施例及び比較例で得られた結果を表1に示した。

【0052】

【表1】

	蒸発後の 水性反応 液中の水 の割合 %	有 機 溶 媒		吸水性材料の特性		
		種 類	添加率 %	置換度	吸水量 (g/g)	
					純 水	食塩水
実施例 1	42	イソプロピルアルコール	288	0.75	60	27
実施例 2	58	〃	〃	0.72	55	25
実施例 3	22	〃	〃	0.75	56	26
実施例 4	45	〃	460	0.75	57	28
実施例 5	30	エタノール	195	0.73	53	25
実施例 6	26	ブチルアルコール	50	0.72	53	25
比較例 1	42	なし	—	0.71	51	23
比較例 2	42	メタノール	288	0.53	38	20
比較例 3	42	n-ペンチルアルコール	〃	0.60	46	22
比較例 4	67	イソプロピルアルコール	〃	0.50	36	20
比較例 5	18	〃	〃	0.58	42	21

【0053】表1から明かなように、本発明によれば、得られる吸水性セルロース材料は、0.70～0.80のように極めて高い置換度を有し、純水吸水量と食塩水吸水量が極めて高く、しかもこのようなセルロース材料の特性は、一回のカルボキシアルキル化反応で効率よく達成できるので、安価に、吸水性の優れた吸水性セルロース材料が製造できる（実施例1～6）。これに対し、水性反応液をセルロース材料に含有させた後、加熱して水を蒸発させ、水性反応液中の水の割合をうまく調節しても、有機溶媒を含有させないと置換度と吸水量の向上には限度がある（比較例1）。又、有機溶媒としてメタノール（炭素数1）（比較例2）やn-ペンチルアルコール（炭素数5）（比較例3）を使用すると、置換度と吸水量の向上が見られない。

【0054】一方、水性反応液をセルロース材料に含有させた後、水を蒸発させずに吸水性セルロース材料を製造する場合（比較例4）、置換度と吸水量は低い（比較

例4）。同様に、前記材料を加熱して水を蒸発させて除去する際に、反応液中の水の割合を低くし過ぎると、得られる吸水性材料の置換度と吸水量は低い（比較例5）。

【0055】

【発明の効果】 本発明は、一回の化学反応処理でセルロース材料に極めて高いカルボキシアルキル基の置換度を付与させることができるので、製造コストが安い上、純水ばかりでなく、食塩水や尿などのようにイオンを含有する水性溶液に対しても優れた吸水能力を有し、使い捨て紙おむつ、生理用品等の衛生材料分野をはじめとして、土壤保水剤、育苗用シートなどの農業資材分野、食品鮮度保持材、脱水材などの食品分野、建物の結露防止シート等の建築材料として広範囲に使用できる吸水性セルロース材料の製造方法を提供するという効果を奏する。